

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

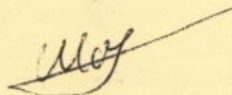
Шандура Микола Петрович

УДК 541.651:547.832:541.49

## Іонохромні поліметинові сполуки

02.00.03 - органічна хімія

**Автореферат**  
**дисертації на здобуття наукового ступеня**  
**кандидата хімічних наук**



Київ - 1997



Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті органічної хімії Національної Академії наук України.

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор  
Толмачов Олексій Іванович  
(Інститут органічної хімії НАН України, м. Київ,  
зав.відділом)

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, ст.н.с.  
Михайленко Фелікс Аркадійович  
(науково-виробниче підприємство "Реагент",  
м. Київ)  
кандидат хімічних наук, ст.н.с.  
Кудря Тамара Миколаївна  
(Інститут органічної хімії НАН України, м. Київ)

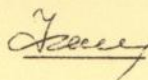
Провідна організація: Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет.

Захист дисертації відбудеться 29 січня 1998 року о 14<sup>00</sup> годині на засіданні Спеціалізованої вченої ради Д-01.72.01 при Інституті органічної хімії НАН України (253660, Київ-94, вул. Мурманська, 5).

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту органічної хімії НАН України.

Автореферат розісланий 22 грудня 1997 р.

Вчений секретар Спеціалізованої  
вченої ради  
доктор хімічних наук, професор

 Фещенко Н.Г.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Вплив на забарвлення поліметинових чи споріднених сполук комплексоутворення із солями металів почали досліджувати зовсім недавно. Такі сполуки конструюють так, щоб їх забарвлення змінювалось при взаємодії катіона металу з комплексотвірною частиною барвника.

Багато робіт такого плану були зумовлені необхідністю пошуку селективних аналітичних реагентів на іони лужних та лужно-земельних металів. Подібні індикатори застосовують при вивченні переносу іонів в клітинних мембранах чи сольового балансу та процесів метаболізму в живому організмі.

Згодом речовини такого роду виявились перспективними об'єктами для проведення фізико-хімічних досліджень з метою створення фотокерованих іонних насосів.

Серед науково-прикладних проблем, для розв'язання яких задіяні іонохромогени, слід відмітити також проблему створення нових матеріалів для запису інформації та лазерної техніки.

Тому синтез та дослідження властивостей іонохромних поліметинових сполук є перспективним та актуальним напрямком розвитку хімії ціанінових барвників.

В той же час, в більшості робіт по іонохромних поліметинових сполуках хромофорна частина представлена простими системами, головним чином стириловими, а комплексотвірна частина є переважно краун-етерного типу, що зорієнтована на взаємодію з солями лужних та лужно-земельних металів. Однак, останнім часом актуальною є також проблема спектрального визначення катіонів перехідних та важких металів у зв'язку з погіршенням стану довкілля.

Мета роботи. Синтез та вивчення властивостей нових типів поліметинових іонохромогенів, що містять комплексотвірний фрагмент у гетероциклічному залишку, а також основ ціанінових барвників лепідинового ряду - похідних подандів з поліетерним, тіаполіетерним та 2,6-діоксиметилпіридиновим угрупованнями для розширення можливостей цілеспрямованого управління забарвленням поліметинових сполук.

Наукова новизна. Розроблено методи синтезу 2-метил-5,6-(15-краун-5)бензотіазолу. На основі цього гетероциклу синтезовано монометин-ціанінові, стирилові та мероціанінові барвники.

Отримано основи ціанінових барвників, виходячи із лепідину, 8-метокси-, 8-гідрокси-, 8-метилтіозаміщених лепідинів, а також біслепідинів-подандів, що зв'язані поліетерним, тіаполіетерним та 2,6-діокси-

метилпіридиновим угрупованнями. Підбрано умови для синтезу основ моно- та бісбарвників - подандів, які є принципово новим типом іонохромогенів.

Спектральними дослідженнями показано, що основи барвників, в структурі яких відсутні додаткові комплексотвірні фрагменти, при взаємодії з солями перехідних металів перетворюються в протоновані форми внаслідок гідролізу солі металу.

Встановлено, що при збільшенні комплексотвірної здатності основ барвників - подандів катіон металу може витіснити протон із простих солей основ барвників.

Практичне значення одержаних результатів. Іонохромні поліметинові сполуки можуть знайти застосування як в традиційних областях використання цjaninів (фотографія, лазерна техніка), так і в біохімічних дослідженнях, молекулярній електроніці, як селективні хромо- та флуороіонофори.

Особистий внесок полягає у детальній розробці поставлених завдань дослідження на основі літературних даних, плануванні та проведенні експериментів з подальшим узагальненням одержаних результатів.

Апробація роботи. Основні результати роботи були представлені на XVII Українській конференції з органічної хімії (Харків 1995 р.), VI Симпозіумі з фізики та хімії поліметинових барвників (Москва 1996 р.), V Міжнародній конференції з методів та застосування флуоресцентної спектроскопії (Берлін 1997 р.).

Публікації. За матеріалами роботи опубліковано 3 статті та тези 3 доповідей.

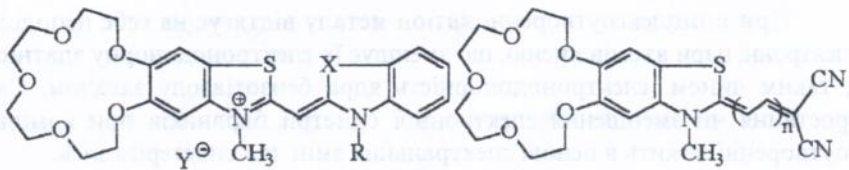
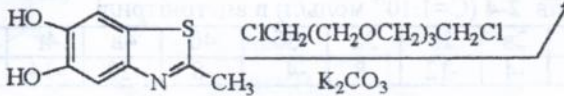
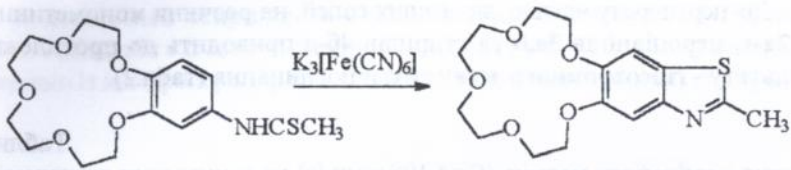
Обсяг та структура дисертації. Дисертація складається із вступу, літературного огляду (розділ 1), обговорення одержаних результатів (розділи 2 та 3), експериментальної частини (розділ 4), висновків, списку використаних джерел (111 найменувань). Робота включає 21 рисунок та 25 таблиць. Загальний обсяг дисертації - 111 сторінок.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

### 1. Поліметинові барвники з ядром 5,6-(15-краун-5)бензотіазолу.

2-метил-5,6-(15-краун-5)бензотіазол 1 синтезовано нами двома шляхами, відмінними від приведеного в літературі.

Взаємодією четвертинної солі бензотіазолу 1 із четвертинними солями 2-метилпіогетероциклів були синтезовані монометинціаніни **2a-г**, з похідними малонодінітрилу - мероціаніни **3a,б** та із заміщеними бензальдегідами - стирили **4a-д**.



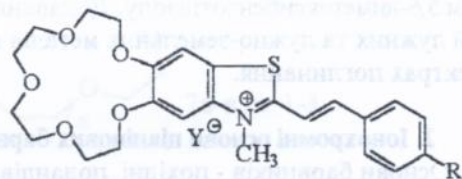
2 a X=S, R=CH<sub>3</sub>;

б X=S, R=CH<sub>2</sub>COOH;

в X=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, R=CH<sub>3</sub>;

г X=NCH<sub>3</sub>, R=CH<sub>3</sub>

3 a n=1, б n=2



4 a R=N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, б R=OH, в R=NO<sub>2</sub>,

г R=H, д R=OCH<sub>3</sub>

Вивчено вплив комплексоутворення на спектральні властивості синтезованих барвників. В табл. 1 наведені максимуми поглинання ( $\lambda_{\text{макс}}$ ) стирилу **4a** в ацетонітрилі в присутності солей лужних та лужно-земельних металів. Як видно із наведених даних, максимальні зміни у спектрах - батохромний зсув смуги поглинання - зумовлюють солі лужно-земельних металів. Максимальний батохромний зсув смуги поглинання спостерігається при мольному співвідношенні ліганд : сіль=1:500.

Таблиця 1

Вплив солей лужних та лужно-земельних металів на максимум поглинання стирилу **4a** ( $\lambda_{\text{макс}}=516$  нм) в ацетонітрилі.

	Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Ca(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Ba(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	LiClO <sub>4</sub>	NaClO <sub>4</sub>	KSCN
$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$	529	529	524	519	522	518
$\Delta\lambda, \text{нм}$	13	13	8	3	6	2

Дія перхлорату магнію, як і інших солей, на розчини монометинціанінів **2а-г**, мероціанінів **3а,б** та стирилів **4б-д** приводить до протилежного результату - гіпсохромного зсуву смуги поглинання (табл.2).

Таблиця 2

Вплив перхлорату магнію ( $C=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) на максимуми поглинання барвників **2-4** ( $C=1 \cdot 10^{-5}$  моль/л) в ацетонітрилі.

	2а	2б	2в	2г	3а	3б	4б	4в	4г	4д
$\Delta \lambda, \text{нм}$	-9	-9	-4	-12	-8	-4	-8	-22	-14	-22

При комплексоутворенні катіон металу відтягує на себе неподілені електронні пари атомів кисню, що зменшує їх електронодонорну здатність, і, таким чином, електронодонорність ядра бензотіазолу загалом. Саме зростання чи зменшення електронної симетрії барвників при комплексоутворенні лежить в основі спектральних змін, що спостерігались.

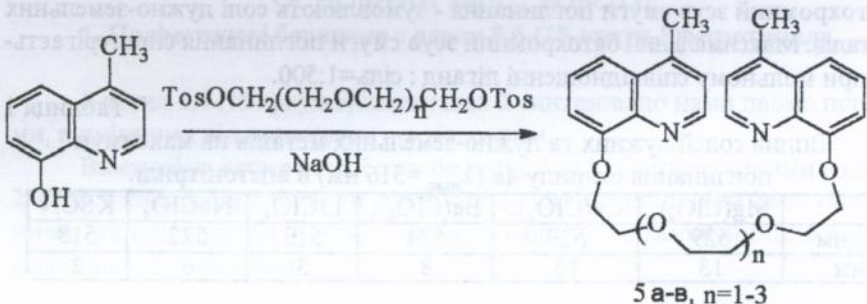
Для коректного трактування результатів іонохромних досліджень краунвімісних барвників були синтезовані відповідні модельні барвники з ядром 5,6-диметоксibenзотіазолу. Додавання до їх розчинів в ацетонітрилі солей лужних та лужно-земельних металів не призводило до суттєвих змін у спектрах поглинання.

## 2. Іонохромні основи ціанінових барвників лепідинового ряду.

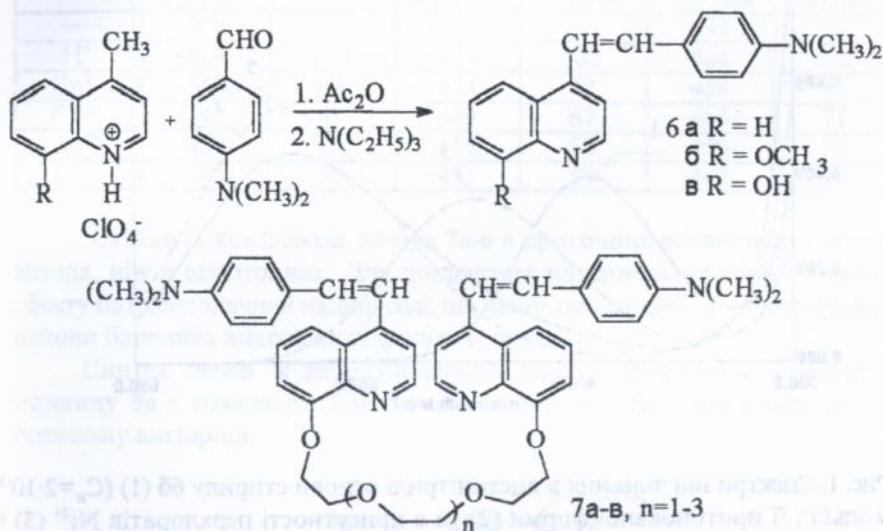
### 2.1. Основи барвників - похідні подандів з поліетерним угрупованням.

Основи ціанінових барвників є галохромними сполуками. Вони можуть проявляти і іонохромні властивості, проте літературні дані з цього приводу нечисленні та суперечливі. З метою вивчення впливу комплексоутворення на спектральні властивості сполук такого роду були отримані основи барвників лепідинового ряду.

Їх синтез здійснювався виходячи із лепідину, його 8-гідрокси- та 8-метоксизаміщених похідних, а також подандів **5а-в**, отриманих за схемою:



Синтез основ стирилів **6a-в** здійснювався конденсацією гідроперхлоратів лепідинів з п-диметиламінобензальдегідом в оцтовому ангідриді. Аналогічно із дигідроперхлоратів подандів **5a-в** були отримані сполуки **7a-в**.



Встановлено, що продукти реакції утворюються із задовільними виходами (до 60%) при використанні гідроперхлоратів лепідинів, однак зовсім не утворюються при використанні їх гідрогалогенідів.

Вивчення впливу комплексоутворення на забарвлення сполук **6a-в**, **7a-в** проводили в ацетонітрилі в присутності солей перехідних металів.

Додавання перхлорату нікелю до розчину сполуки **6a** в ацетонітрилі у мольному співвідношенні 1:1 практично не впливало на вигляд спектру поглинання. При збільшенні концентрації сольової добавки поступово виникала смуга поглинання з  $\lambda_{\text{макс.}}=530$  нм, що відповідає максимуму поглинання протонованої форми основи стирилу **6a**. Однак навіть при стократному надмірі солі металу переважала смуга поглинання вільної основи ( $\lambda_{\text{макс.}}=385$  нм).

Враховуючи високі значення  $pK_a$  основ ціанінових барвників, виникнення протонованої форми основи стирилу можна трактувати як наслідок гідролізу солі металу залишковими кількостями вологи в присутності сильної органічної основи.

Для 8-метоксизаміщеної сполуки **6b** проявляються вже деякі нові тенденції. Додавання п'ятикратного надміру перхлорату нікелю зумовлює

появу смуги поглинання комплексу (рис. 1). У випадку солей металів більш схильних до гідролізу ( $Zn^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ) спостерігалось часткове або повне протонування основи барвника.

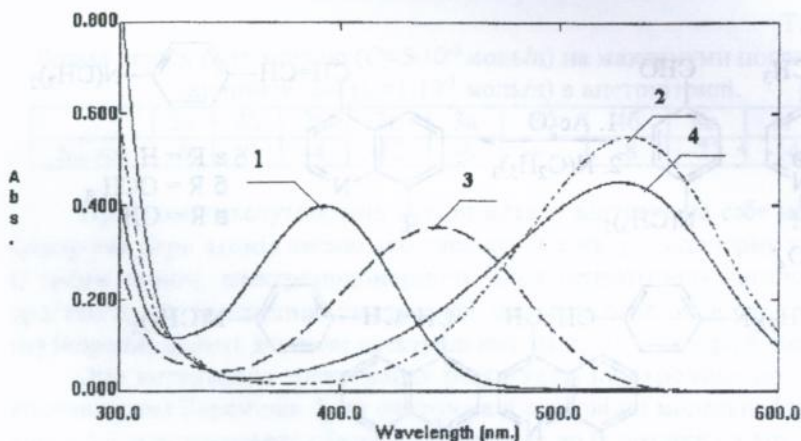


Рис. 1. Спектри поглинання в ацетонітрилі основи стирилу **6б** (1) ( $C_M=2 \cdot 10^{-5}$  моль/л), її протонованої форми (2) та в присутності перхлоратів  $Ni^{2+}$  (3) і  $Zn^{2+}$  (4) (співвідношення ліганд-сіль=1:5).

В присутності солей металів смуга поглинання сполуки **6в** зміщувалась батохромно, однак, зсуви ці незначні та близькі за значеннями ( $\Delta\lambda_{\text{макс}}$  для комплексів з катіонами:  $Zn^{2+}$  - 22 нм,  $Ni^{2+}$  - 25 нм,  $Co^{2+}$  - 25 нм,  $Cd^{2+}$  - 19 нм).

Значно більші іонохромні ефекти спостерігаються при додаванні солей металів до розчинів сполук **7а-в** (табл. 3). Смуга поглинання суттєво зсувається в довгохвильову область (50-80 нм) і насичення впливу практично відбувається при співвідношенні ліганд-сіль=1:1. Протонування цих сполук, зумовлене гідролізом солей, в апротонних середовищах спостерігається значно рідше ( $Hg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ). Солі лужних та лужно-земельних металів значно менше впливають на забарвлення лігандів **7а-в** ( $\Delta\lambda_{\text{макс}}$  = 5-20 нм). Максимальні іонохромні ефекти спостерігаються для сполуки **7б**. Для його попереднього (**7а**) та наступного гомолога (**7в**) ці ефекти, як правило, менші.

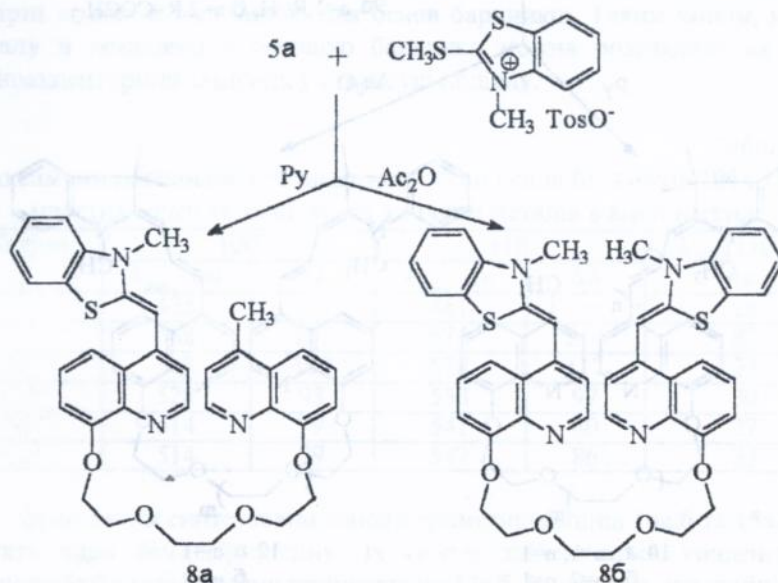
Встановлено, що для якісної оцінки стійкості комплексів можна проводити кореляцію між величиною батохромного зсуву смуги поглинання комплексу та його стійкістю. Чим більша величина  $\Delta\lambda$ , тим стійкіший комплекс.

Максимуми поглинання основ стирилів **7а-в**, їх простих солей та комплексів з солями металів в ацетонітрилі (співвідношення ліганд-сіль=1:1).

Катіон	7а		7б		7в	
	$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$	$\Delta\lambda, \text{нм}$	$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$	$\Delta\lambda, \text{нм}$	$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$	$\Delta\lambda, \text{нм}$
—	392	—	392	—	392	—
H <sup>+</sup>	524	132	524	132	524	132
Zn <sup>2+</sup>	458	64	474	82	459	67
Cd <sup>2+</sup>	441	49	459	67	463	71
Co <sup>2+</sup>	450	58	455	63	450	58
Ni <sup>2+</sup>	448	56	451	59	442	50

Стійкість комплексів сполук **7а-в** в протонних розчинниках значно менша, ніж в апротонних. Для досягнення максимального іонохромного ефекту потрібен значний надмір солі, що часто призводить до протонування основи барвника внаслідок гідролізу солі металу.

Синтез основ монометинціанінів **8а,б** здійснювався взаємодією поданду **5а** з тозилатом 2-метилтіо-3-метилбензотіазолію в піридині та оцтовому ангідриді.



Проведення реакції в піридині призводить до утворення монозаміщеної сполуки **8а**, тоді як в оцтовому ангідриді - бісаміщеної сполуки **8б**. Їх



Знову ж таки, проведення конденсації в піридині призводить до утворення монозаміщених сполук **10a,б** та **11a,б**, тоді як в оцтовому ангідриді - бісзаміщених сполук **12a,б**.

Така конденсація проходить значно гірше, ніж для відповідних четвертинних солей, та супроводжується утворенням значних кількостей симетричних індокарбо- та індодикарбоціанінів. Нам вдалось підібрати оптимальні умови, при яких виходи продуктів симетризації геміціанінів **9a,б** зведені до мінімуму.

Основи барвників **10-12** часто є легкоплавкими речовинами, а їх прості солі не завжди вдається виділити в кристалічному стані. Тому очищали дані сполуки через комплекси з перхлоратом натрію, які можна легко виділити та перекристалізувати.

Як видно із даних табл. 4, подовження поліметинового ланцюга на вініленову групу не приводить до суттєвого збільшення іонохромних ефектів ( $\Delta\lambda$ ). Цей факт можна пояснити, взявши до уваги те, що основи ціанінових барвників по своїй природі є поліенами. Для поліенів характерні значно менші вініленові зсуви, ніж для ціанінів. Якщо порівняти вініленові зсуви для основ три- і пентаметинціанінів, їх простих солей та відповідних комплексів, то можна помітити, що величини вініленових зсувів останніх сумірні з цією ж величиною для основ барвників. Таким чином, катіон металу в комплексі з основою барвника можна розглядати як електроноакцепторний замісник у структурі полієну.

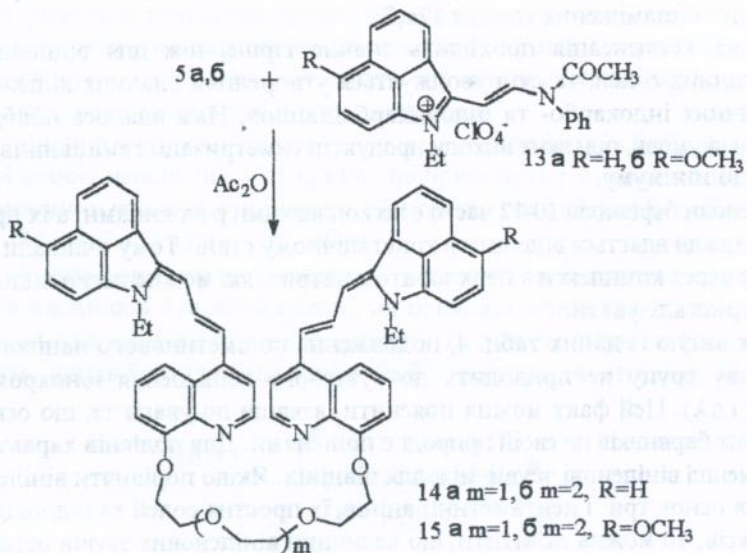
Таблиця 4

Максимуми поглинання та вініленові зсуви основ барвників **10б** і **11б**, їх простих солей та комплексів з солями металів в ацетонітрилі.

Катіон	10б		11б		$\Delta\lambda_{\text{макс}}$ (11б-10б) нм
	$\lambda_{\text{макс}}$ нм	$\Delta\lambda$	$\lambda_{\text{макс}}$ нм	$\Delta\lambda$	
—	435	—	461	—	26
H <sup>+</sup>	588	153	675	214	87
Zn <sup>2+</sup>	543	108	578	117	35
Cd <sup>2+</sup>	528	93	558	97	30
Ni <sup>2+</sup>	514	79	541	80	27
Co <sup>2+</sup>	514	79	547	86	33

Було також синтезовано основи триметинціанінів **14a,б** та **15a,б**, що містять ядро бенз[с,д]індоліну. Їх синтез здійснювався конденсацією подандів **5a,б** з відповідними геміціанінами **13a,б**. Виявилось, що геміціаніни бенз[с,д]індолінію **13a,б** значно активніші в таких конденсаціях, ніж такі ж геміціаніни індолінію **9a,б**. Через їх високу реакційну здатність не вдалось виділити основ монобарвників. Реакція також супроводжується утворенням

значних кількостей симетричних барвників із залишками бенз[с,д]індоліну.



У простих солей основ барвників **14a,b** та **15a,b**, як і у простій солі сполуки **8б**, проявляється взаємодія хромофорів (рис. 2). Таким чином, при площинній будові хромофорів та достатній довжині насиченого ланцюга, що їх зв'язує, взаємодія між двома неспряженими хромофорами може бути досить значною.

Сполуки **14a,b** та **15a,b** більш схильні до утворення комплексів з кількома еквівалентами солі металу, що не є незвичним явищем для подандів. В більшості випадків криві поглинання основ барвників та їх комплексів схожі - широкі та дзвоноподібні. Тому поява перегинів на кривій поглинання комплексу сполуки **14б** з перхлоратом цинку не є наслідком різних електронних переходів у комплексі певного складу, а результат накладання смуг поглинання комплексів із різним співвідношенням ліганд-сіль (1:1, 1:2, 1:3) (рис. 2).

Отже основи ціанінових барвників - похідні подандів з поліетерним угрупованням - проявляють значні іонохромні ефекти при комплексоутворенні, особливо в полярних апротонних розчинниках. В той же час, в протонних розчинниках для досягнення повного комплексоутворення потрібен значний надмір солі металу, що часто супроводжується гідролізом солей з наступним протонуванням основи барвника.

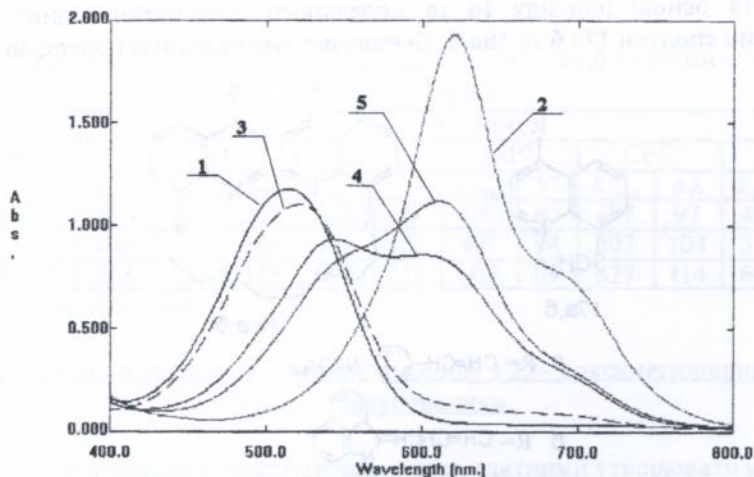
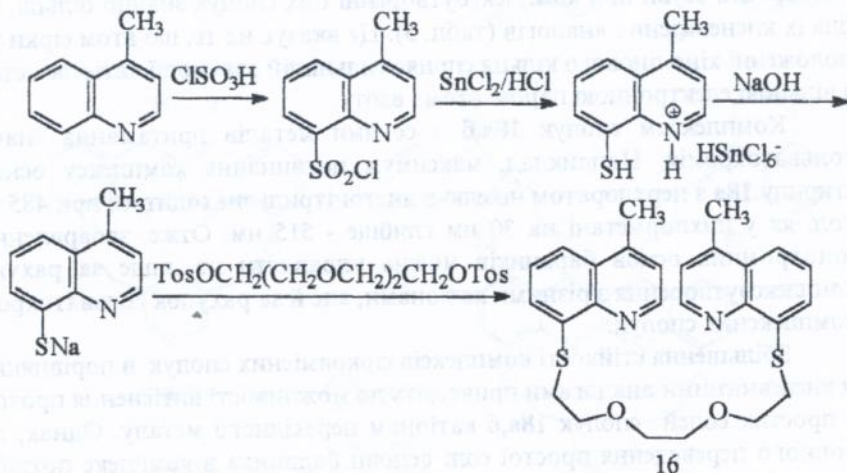


Рис. 2. Спектри поглинання основи барвника **146** (1), її протонованої форми (2), та в присутності перхлорату цинку при співвідношенні ліганд - сіль : 1:1(3), 1:2 (4) та 1:3 (5) в ацетонітрилі ( $C_m = 2 \cdot 10^{-5}$  моль/л).

## 2.2. Основи барвників - похідні поданду з тіаполіетерним угрупованням.

Синтез сірковмісного поданду **16** здійснювався за схемою :





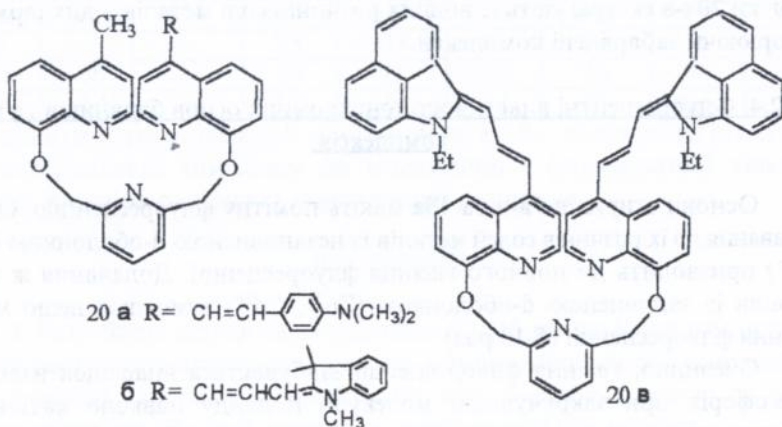
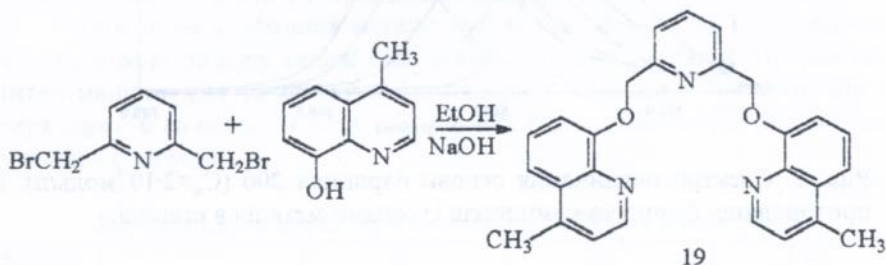
Максимуми поглинання комплексів сполук **18a,б** з солями металів в ацетонітрилі.

Сполука	Катіон										
	H <sup>+</sup>			Zn <sup>2+</sup>		Cd <sup>2+</sup>		Co <sup>2+</sup>		Ni <sup>2+</sup>	
	λ <sub>макс</sub>	λ <sub>макс</sub>	Δλ	λ <sub>макс</sub>	Δλ	λ <sub>макс</sub>	Δλ	λ <sub>макс</sub>	Δλ	λ <sub>макс</sub>	Δλ
3.15a	400	552	152	489	89	480	80	497	97	485	85
3.15a*	403	572	169	509	106	497	94	507	104	515	112
3.15б	513	638	125	625	112	602	89	627	114	601	88

\*- в дихлорметані.

### 2.3. Основи барвників - похідні поданду з 2,6-діоксиметилпіридиновим угрупованням.

Сильними комплексоутворювачами, здатними утворювати комплекси з солями перехідних металів навіть у водних середовищах, виявились сполуки **20a-в** на основі поданду **19**, синтезованого за схемою :



Іонохромні ефекти, які спостерігаються при комплексоутворенні основ барвників **20a-в** з солями металів, схожі до тих, які проявляють сполуки на основі подандів **5a-в**. Однак, стійкість комплексів сполук **20a-в** набагато вища. Так, дані сполуки навіть у 50% водному спирті утворюють комплекси з еквівалентною кількістю солі металу. Деякі з солей металів, наприклад, солі ртуті (II) чи неодиму (III), із сполуками **20a-в** утворюють комплекси (рис. 3). Тоді як у випадку основ барвників з поліетерним угрупованням, солі цих металів зумовлювали лише протонування основи барвника.

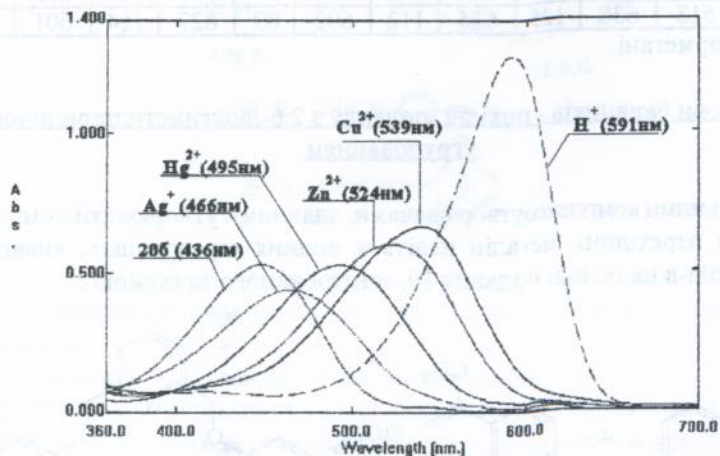


Рис. 3. Спектри поглинання основи барвника **206** ( $C_m=2 \cdot 10^{-5}$  моль/л), її протонованої форми та комплексів із солями металів в етанолі.

Крім того, на відміну від усіх попередніх основ барвників - подандів, сполуки **20a-в** екстрагують із водних розчинів солі металів в дихлорметан, утворюючи забарвлені комплекси.

#### 2.4. Флуоресцентні властивості іонохромних основ барвників та їх комплексів.

Основи стирилів **7a-в** та **18a** мають помітну флуоресценцію. Однак, додавання до їх розчинів солей металів із незаповненою d-оболонкою ( $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) призводить до повного гасіння флуоресценції. Додавання ж солей металів із заповненою d-оболонкою ( $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) зумовлює дещо менше гасіння флуоресценції (5-10 раз).

Очевидно, гасіння флуоресценції відбувається внаслідок взаємодії хромофорів при закручуванні молекули поданду навколо катіона. У випадку катіонів із незаповненою d-оболонкою гасінню флуоресценції

сприяє також парамагнетизм самих іонів.

Для основ барвників, що містять один хромофор, наприклад, основи стирилу **20a**, інтенсивність флуоресценції комплексів суттєво залежить від розчинника. Так, при додаванні перхлорату цинку до розчинів сполуки **20a** максимум флуоресценції зсувається батохромно, а інтенсивність флуоресценції в ацетонітрилі падає всього в 0.2 рази в порівнянні з флуоресценцією вільного ліганду, а в спирті та дихлорметані значно зростає (відповідно в 2.5 та 3.5 рази). Збільшення інтенсивності флуоресценції комплексу є наслідком збільшення жорсткості молекули, що зменшує ймовірність фотоізомеризаційних процесів. Крім іонів цинку, значне зростання інтенсивності флуоресценції зумовлюють і інші катіони із заповненою оболонкою ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{+}$ ).

Основа триметинціаніну **20b** значно гірше флуоресцює, ніж основа стирилу **20a**. Однак іонофлуорохромні ефекти для неї проявляються сильніше. Так, інтенсивність флуоресценції комплексу сполуки **20b** з перхлоратом цинку в ацетонітрилі в 1.5 рази, в спирті в 9 раз, а в дихлорметані в 16 раз більша, ніж у вільного ліганду (табл. 6). Все ж солі нікелю та кобальту майже повністю гасять флуоресценцію сполуки **20b**.

Крім іонів перехідних металів суттєво впливають на інтенсивність флуоресценції ліганду також солі лужно-земельних металів. Наприклад, інтенсивність флуоресценції в ацетонітрилі комплексу сполуки **20b** з перхлоратом кальцію в 4 рази, а з перхлоратом магнію в 5 раз більша, ніж у вільного ліганду.

Таблиця 6  
Флуоресцентні характеристики сполуки **20b** та її комплексів.

Катіон	—		$\text{H}^{+}$		$\text{Zn}^{2+}$		$\text{Cd}^{2+}$	
	EtOH	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	EtOH	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	EtOH	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	EtOH	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
$\lambda^{\phi}_{\text{нм}}$	542	514	637	632	606	604	598	600
$\Delta\lambda^{\phi}$	—	—	95	118	64	90	56	86
$\Delta S_{\text{нм}}$	106	75	44	41	82	74	94	84
$I/I_0$	1	1	1.2	5	9.2	16	6.6	13.5

$\lambda^{\phi}$  - максимум флуоресценції,  $\Delta S$  - стоксовий зсув,  $I/I_0$  - відношення інтенсивності флуоресценції комплексу до інтенсивності флуоресценції вільного ліганду, взятої за одиницю у конкретному розчиннику.

## ВИСНОВКИ

1. Розроблено методи синтезу 2-метил-5,6-(15-краун-5)бензотіазолу. На основі цього гетероциклу синтезовано монометинціанінові, стирилові та мероціанінові барвники. Показано, що дані барвники здатні до зміни забарвлення при дії солей лужних та лужно-земельних металів.

2. Отримано основи ціанінових барвників - стирилів, моно-, три- та пентаметинціанінів, виходячи із лепідину, 8-метокси-, 8-гідрокси-, 8-метилтіозаміщених лепідинів, а також біслепаїдинів-подандів, що зв'язані поліетерним, тіаполіетерним та 2,6-діоксиметилпіридиновим угрупованнями.

3. Підбрано умови для синтезу основ моно- та бісбарвників - подандів, які є принципово новим типом іонохромогенів.

4. Спектрально досліджено взаємодію основ ціанінових барвників з солями металів. Показано, що основи барвників, в структурі яких відсутні додаткові комплексотвірні фрагменти, при взаємодії з солями перехідних металів перетворюються в протоновані форми внаслідок гідролізу солі металу.

5. Послідовна заміна атомів кисню на атоми сірки чи піридиновий фрагмент у поліетерному ланцюгу поданду приводить до збільшення його комплексотвірної здатності. Внаслідок цього може відбуватись витіснення протона катіоном металу в простих солях основ барвників - подандів.

6. Взаємодія основ бісбарвників з солями металів приводить до гасіння флуоресценції ліганду. У випадку основ монобарвників - подандів, катіони металів із незаповненою d-оболонкою зумовлюють гасіння флуоресценції, а катіони перехідних металів із заповненою d-оболонкою та катіони лужноземельних металів викликають значне зростання інтенсивності флуоресценції ліганду.

7. Модифікування хромофорної та комплексотвірної частини основ барвників дозволяє управляти їх забарвленням у широкому діапазоні за рахунок комплексоутворення .

Основні результати роботи викладені в таких публікаціях:

1. Ковтун Ю.П., Шандура Н.П., Толмачев А.И. Полиметиновые красители с ядром (бензо-15-краун-5)тиазола // Хим. гетероцикл. соединений. - 1996. - № 7. - С. 992-996.

2. Ковтун Ю.П., Шандура Н.П., Толмачев А.И. Ионохромные основания цианиновых красителей // Журн. науч. прикл. фотографии. - 1997. - Т. 42. - №3. - С. 63-69.

3. Ковтун Ю.П., Шандура Н.П., Толмачев А.И. Ионохромные основания красителей-стирилов // Журн. орг. хим. - 1997. - №11. - С. 1752-1756.

## АНОТАЦІЇ

Шандура М.П. Іонохромні поліметинові сполуки. - Рукопис.

Дисертація на здобуття вченого ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.03. - органічна хімія. - Інститут органічної хімії Національної Академії наук України, Київ, 1997.

Дисертацію присвячено синтезу та дослідженню спектрально-люмінесцентних властивостей нових типів поліметинових іонохромогенів. Особливу увагу приділено вивченню впливу комплексоутворення на забарвлення основ ціанінових барвників лепідинового ряду - похідних подандів з поліетерним, тіаполіетерним та 2,6-діоксиметилпіридиновим угрупованнями.

Ключові слова: основи ціанінових барвників, хромо- та флуороіонофори, поданди.

Шандура Н.П. Ионохромные полиметиновые соединения. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03. - органическая химия. - Институт органической химии Национальной Академии наук Украины, Киев, 1997.

Диссертация посвящена синтезу и исследованию спектрально-люминесцентных свойств новых типов полиметиновых ионохромогенов. Особое внимание уделено изучению влияния комплексообразования на окраску оснований цианиновых красителей лепидинового ряда - производных подандов с полиэфирной, тиаполиэфирной и 2,6-диоксиметилпиридиновой группировками.

Ключевые слова: основания цианиновых красителей, хромо- и флуороіонофори, поданды.

Shandura M.P. Ionochromic polymethyne compounds. - Manuscript.

Thesis for the receiving of the scientific degree of the candidate of chemical sciences on the speciality 02.00.03. - organic chemistry. - Institute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 1997.

Work is devoted to the synthesis and study of the spectro-luminescent properties of new type polymethine ionochromogens. Special attention was paid to the study of the effect of complexation on the colour of bases of cyanine dyes of lepidine row - the derivatives of podands with polyether, thiapolyether and 2,6-dioxymethylpyridine fragments.

Keywords: bases of cyanine dyes, chromo- and fluoroionophores, podands.

AB 39.224  
**AB 39.224**

---

Підписано до друку 10.11.97р. Формат 60х90/16.  
Ум. друк. арк.1.0, Обл.-вид. арк. 0,8.  
Наклад 100. Зам. 325.

---

Відділ оперативної поліграфії  
Центру Міжнародної освіти  
227-12-75, 227-37-86